

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160094

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C09D109/00
C09D 5/00
C09D 5/44
C09D175/00

(21)Application number : 10-341519

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1998

(72)Inventor : ASAHINA YOSHIYUKI
KANAMARU JUNICHI

(54) ANTI-CHIPPING AQUEOUS COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an anti-chipping film showing excellent adhesion by using a coating composition containing at least a synthetic resin latex and a composition of an aqueous blocked polyisocyanate having a hydrophilic group in the molecule.

SOLUTION: A hydrophilic group which is preferably polyethylene oxide is added to an isocyanate composition, that is, a precursor of an aqueous blocked polyisocyanate composition, the addition ratio being less than 50% of the total of the isocyanate groups of the precursor. The diisocyanate to be used for obtaining the aqueous blocked polyisocyanate compound is preferably aliphatic or alicyclic. The polyisocyanate compound contains a carbodiimide group, a urethodione group, an oxadiazotriion group, a biurett group, a urethane group, an allophanate group or an isocyanurate group. The method of adding the hydrophilic group to the obtained polyisocyanate composition includes a forced emulsion process, a hydrophilic group addition process and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-160094

(P2000-160094A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 109/00		C 0 9 D 109/00	4 J 0 3 8
5/00		5/00	A
5/44		5/44	A
175/00		175/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-341519	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成10年12月1日 (1998.12.1)	(72) 発明者	朝比奈 芳幸 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	金丸 純一 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	100068238 弁理士 清水 猛 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性耐チップング塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた基材への密着性を有する水性耐チップング塗料組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも合成樹脂ラテックスと分子内に親水基を有する水性ブロックポリイソシアネート組成物含む水性耐チップング塗料組成物。

【効果】 本発明の水性耐チップング塗料組成物は、車両等の床裏、タイヤハウス、ガソリントank等室外金属加工部材の飛び石等による損傷 (チップング) から保護するための保護組成物に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも合成樹脂ラテックスと分子内に親水性基を有する水性ブロックポリイソシアネート組成物を含むことを特徴とする水性耐チップング塗料組成物。

【請求項2】 水性ブロックポリイソシアネート組成物がその前駆体であるポリイソシアネート組成物の全イソシアネート基の50%未満に親水基が付加されていることを特徴とする、請求項1記載の水性耐チップング塗料組成物。

【請求項3】 親水性基がポリエチレンオキサイドであることを特徴とする請求項1又は2記載の水性耐チップング塗料組成物。

【請求項4】 カチオン電着塗膜被覆に用いることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の水性耐チップング塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば車両等、特に自動車の床裏、タイヤハウス、ガソリタンク等室外金属加工部材の飛び石等による損傷（いわゆるチップング）から保護するための被覆用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、上記用途には塩化ビニル系プラスチックが使用されていたが、近年環境対策の一環として水性塗料への転換が要望されている。これに関する提案も多い。特開平5-230415号公報では、特定ゲル分率を有するジエン系共重合体ラテックスとウレタン樹脂ラテックスなどとの組成物が、特開平6-157938号公報では、ラテックス、特定共重合体からなる感熱ゲル化剤とイオン架橋剤等との組成物が、特開平6-207134号公報では、ガラス転移点の異なる共重合体とウレタン系樹脂等との組成物が、

【0003】 特開平6-299000号公報では、特定単量体組成のラテックスと感熱ゲル化剤等の組成物が、特開平6-29376号公報では、2層構造を有する特定コアシェル樹脂等の組成物が、特開平7-166094号公報では、有機高分子感熱ゲル化剤等を含むエマルジョンが、特開平9-227796号公報では、親水基と疎水基が可逆的に変化するビニル共重合体等を含む組成物等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来法の耐チップング塗料は基材との高度な密着性が必要であり、その改善が望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らが鋭意検討した結果、塗膜を基材に密着させるために特定の水性ブロックポリイソシアネート組成物が有効であることを発見し、本発明に到達した。即ち、本発明は：

① 少なくとも合成樹脂ラテックスと分子内に親水性基を有する水性ブロックポリイソシアネート組成物を含む水性耐チップング塗料組成物を提供する。また、

② 水性ブロックポリイソシアネート組成物がその前駆体であるポリイソシアネート組成物の全イソシアネート基の50%未満に親水基が付加されている点にも特徴を有する。また、

③ 親水性基がポリエチレンオキサイドである点にも特徴を有する。また、

④ カチオン電着塗膜被覆に用いる、①～③のいずれかに記載の水性耐チップング塗料組成物を提供する。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、基本的に、合成樹脂ラテックス及び分子内に親水性基を有する水性ブロックポリイソシアネート組成物を主成分とする水性耐チップング塗料組成物に関する。

(A) 合成樹脂ラテックス

(i) 基材

本発明に用いる合成樹脂ラテックスとは、以下のラジカル重合性モノマーの重合体である。具体的には、例えば下記を挙げることができる。

1) アクリル系モノマー；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシポリグレセロール、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、2-シアノエチル（メタ）アクリレート等。

【0007】 2) スチレン系モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

3) ジエン系モノマー；1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、クロロブレン、エチレングレコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングレコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン等。

4) 脂肪酸ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。

【0008】 5) アクリルアミド系モノマー；（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルア

ミノエチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジブチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド

6) シアノ系モノマー；（メタ）アクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリロニトリル等。

【0009】7) その他のラジカル重合性モノマー；エチレン、プロピレン、ビニルアルコール、塩化ビニル、ビニルアルコール、N-ビニル-2-ピロリドン、ビニルイミダゾール、N-ビニルスクシンイミド、p-アミノスチレン、N-ビニルカルバゾール、2-ビニルピリジン、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アルキルアリルスルホコハク酸、（メタ）アクリロイルポリアルキレン硫酸エステル、1, 1, 1-トリメチルアミン（メタ）アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-エチルアミン（メタ）アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン（メタ）アルリルイミド、1, 1, 1-トリメチルアミン（メタ）アクリルイミド等。
・合成樹脂ラテックスを構成するラジカル重合性モノマーとしては、好ましくは、ジエン系モノマーを全モノマーに対して40～90重量%の範囲で含むものである。それ以外のモノマーは、単独または2種以上を併用することができる。

【0010】(ii) 界面活性剤／または保護コロイド
本発明に用いる合成樹脂ラテックスは、これらのモノマーを界面活性剤及び／または保護コロイドの存在下に水媒体中で乳化重合することにより得ることができる。

① 界面活性剤

上記の界面活性剤としては、例えば下記を挙げることができる。

1) ノニオン系界面活性剤；

a) ポリオキシアリケンアルキルエーテル類；例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等。

b) ポリオキシアリケンアルキルフェノールエーテル類；例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等。

c) ソルピタン脂肪酸エステル類；例えば、ソルピタンモノラウレート、ソルピタンモノステアレート、ソルピタントリオレート等。

d) ポリオキシソルピタン脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等。

f) グリセリン脂肪酸エステル類；例えば、オレイン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド等。

g) その他；例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシ

エチレン・ポリオキシプロピレンポリマー等。

【0011】2) アニオン系界面活性剤；

a) 脂肪酸塩類；例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム等。

b) アルキルアリールスルホン酸塩；例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等。

c) アルキル硫酸エステル類；例えば、ラウリル硫酸ナトリウム等。

d) アルキルスルホコハク酸エステル類；例えば、モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウム等。

e) ポリオキシアリケンアルキルエーテル硫酸エステル塩；例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等。

f) ポリオキシアリケンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等。

【0012】3) カチオン系界面活性剤；

a) アルキルアミン塩類；例えば、ラウリルアミンアセテート等。

b) 第4級アンモニウム塩；例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等。

c) ポリオキシエチルアルキルアミン等。

4) 両性界面活性剤；例えば、ラウリルベタイン等。

・これらの界面活性剤の使用量は、前記合成樹脂ラテックスを構成するモノマーの合計100重量部に対して例えば約0.5～10重量部用いられる。

【0013】② 保護コロイド

前記の保護コロイドとは、例えば下記を挙げることができる。

1) ポリビニルアルコール類；例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等。

2) セルロース誘導体類；例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等。

・これらの保護コロイドの使用量は、前記合成樹脂ラテックスを構成するモノマーの合計100重量部に対して例えば0～3重量部用いられる。

【0014】③ 重合開始剤

ラジカル重合性モノマーの乳化重合に際して、重合開始剤を使用することができる。例えば、下記を挙げることができる。

1) 過硫酸塩類；例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等。

2) 有機過酸化物類；例えば、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等。

3) 過酸化水素等

これらは、2種以上を併用することもでき、使用量は、前記合成樹脂ラテックスを構成するモノマーの合計100重量部に対して例えば0.05～1重量部用いられる。

【0015】④ 還元剤

ラジカル重合性モノマーの乳化重合に際して、還元剤を使用することができる。例えば、下記を挙げることができる。

- 1) 有機化合物類；例えば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖等。
- 2) 無機化合物類；例えば、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、メタ硫酸ナトリウム等。

【0016】⑤ 連鎖移動剤

ラジカル重合性モノマーの乳化重合に際して、連鎖移動剤を使用することができる。例えば、下記を挙げることができる。

- 1) シアノ酢酸、シアノ酢酸の炭素数1～8のアルキルエステル類等。
- 2) ブロモ酢酸、ブロモ酢酸の炭素数1～8のアルキルエステル類等。
- 3) 多環式芳香族化合物類；例えば、アントラセン、フェナントリン、フルオレン、9-フェニルフルオレン等。
- 4) 芳香族ニトロ化合物類；例えば、p-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-ニトロ安息香酸、p-ニトロフェノール、p-ニトロトルエン等。

【0017】5) ベンゾキノン誘導体類；例えば、ベンゾキノン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-ベンゾキノン等。

- 6) ボラン誘導体類；例えば、トリブチルボラン等。
- 7) ハロゲン化炭化水素類；例えば、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、トリブロモエチレン、トリクロロエチレン、プロモトリクロロメタン、トリプロモメタン、3-クロロ-1-プロペン等。
- 8) アルデヒド類；例えば、クロラール、フラルデヒド等。

9) アルキルメルカプタン類；例えば、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等。

10) 芳香族メルカプタン類；例えば、チオフェノール、トルエンメルカプタン等。

11) メルカプト酢酸、メルカプト酢酸の炭素数1～10のアルキルエステル類。

12) ヒドロキシアルキルメルカプタン類；例えば、2-メルカプトエタノール等。

【0018】⑥ 合成樹脂ラテックスの感熱ゲル化性

本発明に使用する合成樹脂ラテックスは感熱ゲル化性を有することも好ましい。感熱ゲル化性とは、ある温度以上に加熱されると全体が均一にゲル化、あるいはそれに近い状態になる性質を言う。本発明に用いる合成樹脂ラ

テックス、それ自体が感熱ゲル化性を有することもできるし、更に感熱ゲル化剤を添加して感熱ゲル化性を付与することもできる。合成樹脂ラテックス自体に感熱ゲル化性を付与する方法としては、例えば、アクリルアミド等を共重合した合成樹脂ラテックスなどがある。

【0019】⑦ 感熱ゲル化剤

感熱ゲル化剤としては、例えば下記を挙げることができる。

1) 有機系；

a) でんぷん及びその誘導体、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなど。

b) ノニオン系；例えば、ポリエーテルホルマール、ポリプロピレングリコール、オルガノポリシロキサン、アルキレンオキシド付加物、オルガノシロキサンのアルキルフェノールホルマリン縮合物、アルキルフェノールホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物、ポリビニルメチルエーテル、オルガノポリシロキサンポリエーテル共重合体、水溶性ポリアミドなど。

【0020】2) 無機系；

a) 無機塩類；例えば、ヘキサメタリン酸ソーダ、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸亜鉛、酢酸ソーダなど。

b) 金属錯体；例えば、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウム、ジルコニウム、カドミウム、ニッケル、鉄、ストロンチウム、ビスマス、ベリウム、コバルト、鉛、銅、アンチモン等の金属のギ酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩等、例えばアンモニア錯体など。

これらは2種以上を併用してもよく、その添加量は、合成樹脂ラテックス固形分100重量部に対して0.2～5重量部添加することができる。

【0021】(B) 水性ブロックポリイソシアネート組成物

本発明は、特定の水性ブロックポリイソシアネート組成物を含む必要がある。この水性ブロックポリイソシアネート組成物の添加は、得られる塗膜の基材への密着性を飛躍的に高めることができる。特に、自動車などの下塗り剤に多用されているエポキシ樹脂とブロックポリイソシアネートを主成分とするカチオン電着により形成された塗膜に対する高度な密着性が得られる。

【0022】(i) ジイソシアネート原料

本発明に用いる水性ブロックポリイソシアネート組成物を得るために使用されるジイソシアネートは脂肪族・脂環族が好ましい。芳香族ジイソシアネートも用いることができるが、貯蔵安定性と低温密着性を両立させることが難しい場合がある。

① 脂肪族、脂環族ジイソシアネートとしては、例え

ば、脂肪族ジイソシアネートとしては、炭素数4～30のものが、脂環族ジイソシアネートとしては炭素数8～30のものが好ましい。例えば、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙げることが出来る。なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HDIと称す)、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIと称す)が好ましく、単独で使用しても、併用しても良い。

【0023】② 前記ジイソシアネート単独または、活性水素を含む化合物を併用して、オリゴマー化することができる。活性水素含有化合物として、低分子量アルコールである1価アルコール、2価アルコール、3価アルコール、高分子量多価アルコール等を挙げることができる。即ち、1価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール及びその異性体等である。2価アルコールとしては、エチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール及びその異性体等である。3価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン等である。高分子量多価アルコールとしては、脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルポリオール類、ポリカプロラクトンなどのポリエステルポリオール類、エポキシ樹脂類、フッ素ポリオール類及びアクリルポリオール類等が挙げられる。

【0024】③ 触媒

オリゴマー化の際に触媒を用いることができる。その触媒としては、例えば一般に塩基性を有するものが好ましい。

- 1) 例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、
- 2) 例えばトリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム等のヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、
- 3) 酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸の例えば錫、亜鉛、鉛等のアルカリ金属塩、
- 4) 例えばナトリウム、カリウム等の金属アルコラート、
- 5) 例えばヘキサメチルジシラザン等のアミノシリル基

含有化合物、

- 6) マンニヒ塩基類、
- 7) 第3級アミン類とエポキシ化合物との併用、
- 8) 例えばトリブチルホスフィン等の燐系化合物等がある。

これら触媒は、反応終了後、例えば触媒を中和する酸性物質、熱分解、化学分解により不活性化される。

【0025】(ii) ポリイソシアネート組成物の構成

① これらジイソシアネートがオリゴマー化されたポリイソシアネート組成物は、例えば、カルボジイミド基、ウレトジオン基、オキサジアジトリオン基、ビウレット基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基を含むものである。反応終了後、未反応ジイソシアネートは薄膜蒸発缶、抽出などにより除去され、本発明に用いる水性ブロックポリイソシアネート組成物の前駆体となる。

② このポリイソシアネート組成物は実質的にジイソシアネートを含まない。通常ジイソシアネート濃度は、5重量%以下、好ましくは2重量%以下である。ポリイソシアネート組成物のイソシアネート濃度は3～25重量%、25℃における粘度1,000～50,000mPa・sである。この様にして得られたポリイソシアネート組成物のイソシアネート平均官能基数(統計的にポリイソシアネート1分子に存在するイソシアネート基数)は、2.5以上、好ましくは3.0以上、更に好ましくは4.5以上である。特開平6-312969号公報、特開平8-325351号公報に記載されたポリイソシアネート組成物などを好ましい例として挙げることができる。

【0026】(iii) 親水化

得られたポリイソシアネート組成物に親水性基を付加する。親水性の付加方法としては、例えば① 強制乳化手法、② 親水基付加手法等がある。これらは併用する事もできる。

① 強制乳化手法は、界面活性剤等の化合物助剤を添加、混合して、水分散する手法である。

1) 界面活性剤

界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル、アルキルリン酸塩等のアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩等のカチオン系界面活性剤；アルキルスルホアルキレンアンモニウムベタインなどの両イオン系界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤とポリイソシアネート組成物の混合比率は、界面活性剤の種類にもよるがポリイソシアネート組成物に対して例えば2～40重量%でなる。

2) 水性樹脂

これら以外に、水に分散、溶解する水性樹脂として例えばポリビニルアルコール類、ウレタンエマルジョン類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステル類、エポキシ

樹脂類、アクリル樹脂類等も挙げられる。

・これらがアニオン性の場合、アミン等で、カチオン性の場合にはカルボン酸含有化合物で1部またはすべてを中和してもよく、これらは水酸基を含んでもよい。

・前記を例とした強制乳化手法を用いることもできるが、形成する塗膜の耐水性を低下させる場合がある。

【0027】② 親水基付加手法

親水基付加手法は、親水基と活性水素を併せ持つ化合物の活性水素とポリイソシアネート組成物のイソシアネート基と反応させる手法である。親水基と活性水素を併せ持つ化合物としては、アニオン性とノニオン性がある。

1) アニオン性であるカルボキシル基と水酸基を併せ持つ化合物としては、例えば、2, 2-ジメチル-2-ヒドロキシメチル酢酸、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピオン酸、2, 2'-ビス-(ヒドロキシメチル)-酢酸、2, 2'-ビス-(ヒドロキシメチル)-プロピオン酸等がある。これらの化合物とポリイソシアネートが反応した後、残存するカルボキシル基を第3級アミンで一部あるいはすべてを中和してもよい。その際に用いる第3級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルピロリジン、N-メチルペピリジン、N-メチルモルホリン、; アミノアルコール例えば、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、2-(N, N-ジメチルアミノ)-エタノール、2-(N, N-ジエチルアミノ)-イソプロパノールなどがあり、併用してもよい。

【0028】2) ノニオン性化合物としては、例えばポリエチレンオキシサイドなどがある。好ましいポリエチレンオキシサイドは、メタノール、エタノール、ブタノール等のモノアルコールにエチレンオキシサイドを付加して得られ、数平均分子量は200~5,000、好ましくは300~1,500である。

・ポリイソシアネート組成物への親水性基、特にポリエチレンオキシサイド付加量は、ポリイソシアネート組成物の全イソシアネート基に対して50%未満、好ましくは30%以下である。親水性基の付加量が高いものと、低いものを混合する場合も付加量は前記範囲が好ましい。

・50%以上の付加量では、密着性が低下する場合がある。

・ノニオン性化合物としてのポリエチレンオキシサイドは、プロピレンオキシサイドなどのエチレンオキシサイド以外のアルキレンオキシサイドを含んでも良く、エチレンオキシサイド含有量は50重量%以上が好ましい。

【0029】③ 溶剤

これら、親水基と活性水素をとともに有する化合物とポリイソシアネート組成物とを反応させる場合に溶剤を用いることもできる。この際、用いることのできる溶剤としてはイソシアネート基に対して不活性であり、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングレコールモノエチル

エーテルアセテート、1-メトキシプロピル-2-アセテート、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、プロピレングレコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングレコールブチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム等があり、併用することができる。

【0030】(iv) ブロック化

この様に親水基が付加されたポリイソシアネート組成物のイソシアネート基をブロック剤で封鎖し、本発明に用いる水性ブロックポリイソシアネート組成物となる。この場合、ブロック化を先行し、その後親水基を付加してもよい。

(a) ブロック剤

ここで、使用されるブロック剤としては、例えば、アルコール系、アルキルフェノール系、フェノール系、活性メチレン、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピラゾール系化合物等を挙げることができる。より具体的なブロック化剤の例を下記に示す。

【0031】① アルコール類; メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-メトキシエタノール、2-エトカシエタノール、2-ブトキシエタノール等。

② アルキルフェノール類; 炭素原子数4以上のアルキル基を置換基として有するモノおよびジアルキルフェノール類である。例えばn-プロピルフェノール、i-プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、sec-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、n-ヘキシルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ノニルフェノール等のモノアルキルフェノール類; ジ-n-プロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、イソプロピルクレゾール、ジ-n-ブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール、ジsec-ブチルフェノール、ジ-n-オクチルフェノール、ジ-2-エチルヘキシルフェノール、ジ-n-ノニルフェノール等のジアルキルフェノール類;

【0032】③ フェノール類; フェノール、クレゾール、エチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等。

④ 活性メチレン類; マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等。

⑤ メルカプタン類; ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等。

⑥ 酸アミド類; アセトアニリド、酢酸アミド、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタ

ム等。

⑦ 酸イミド系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等。

⑧ イミダゾール系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール等。

【0033】⑨ 尿素系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等。

(10) オキシム類；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等。

(11) アミン類；ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン等。

(12) イミン類；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等。

(13) 重亜硫酸塩；重亜硫酸ソーダ等。

(14) ピラゾール類；ピラゾール、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール等。

(15) トリアゾール類；3, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾール等がある。2種以上混合しても良い。

【0034】(b) ブロック化反応

ポリイソシアネート組成物とブロック剤とのブロック化反応は溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び3級アミン系化合物、ナトリウムなどのアルカリ金属のアルコール等を触媒として用いてもよい。反応は、一般に-20～150℃で行うことが出来るが、好ましくは30～100℃である。150℃を越える温度では副反応を起こす可能性があり、他方、-20℃未満になると反応速度が小さくなり不利である。

(c) ブロックポリイソシアネート組成物の添加量

この様にして得られた水性ブロックポリイソシアネート組成物の水などを含む合成樹脂ラテックスに対する添加量は、0.5～20重量%、好ましくは、1～10重量%である。0.5重量%未満であると、密着性が低下し、20重量%を越えると、塗膜の伸びが小さくなる場合がある。

【0035】(C) その他の配合成分

更に水性ブロックポリイソシアネート組成物の密着性向上効果を促進するために、硬化促進剤を使用できる。

(i) 硬化促進剤

その硬化促進剤としては、例えばアセチルアセトン亜鉛、酢酸亜鉛、蟻酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛などの亜鉛塩；酢酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム塩；酢酸カルシウム、塩化カルシウムなどのカルシウム塩；酢酸バリウム、塩化バリウムなどのバリウム塩；酢酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどのマグネシウ

ム塩；酢酸鉛、蟻酸鉛などの鉛塩；酢酸ニッケル、塩化ニッケルなどのニッケル塩；酢酸マンガン、塩化マンガンなどのマンガン塩；

【0036】塩化銅、硝酸銅などの銅塩；2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫オクテート、ジブチル錫ジラウレート、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジアセトキシージスタノキサンなどの2価、4価の錫化合物；トリオクチルアミン、N-メチルジオクチルアミン、トリ(2-エチルヘキシル)アミン、1, 5-ジアザビシクロ

(4, 3, 0)ノネン-5, 2-メチル-1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタンなどのアミン化合物及びその酢酸、オクチル酸などの塩がある。それらブロック剤を併用することもできる。

【0037】(ii) 添加剤

上記以外に必要なに応じて、添加剤を配合する。その添加剤としては、例えば下記を挙げることができる。

① 充填剤；例えば、クレー、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、ケイソウ土、グラファイト、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、シリカ、ゴム粉末、ガラスフレーク、ベントナイト、水酸化アルミニウム、ホワイトカーボン、カーボンブラック、弁柄；アエロジルなどのケイ酸塩；クロム酸亜鉛、クロム酸バリウムなどの鉛丹；リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムなどのリン酸金属塩；モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウムなどのモリブデン酸金属塩；硼酸カルシウム、硼酸亜鉛などの硼酸金属塩等。

【0038】② 分散剤；例えばトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等。

③ 樹脂系添加剤；例えば、アジリジン樹脂、水性エポキシ樹脂、ヘキサメトキシメチロールメラミンなどの水性メラミン樹脂；ポリアミドアミン等。

【0039】(D) 水性耐チップ塗料組成物の特徴

・この様に調整された本発明の水性耐チップ塗料組成物は、一般に、固形分が約20～90重量%、好ましくは約30～80重量%、PH7～11、好ましくは8～10である。

・本発明の水性耐チップ塗料組成物は、鋼板、カチオン電着、アニオン電着塗装鋼板、好ましくはカチオン電着板に使用し、密着性の優れた耐チップ塗膜を形成できる。その具体例は、例えば、自動車のガソリタンク、床裏、タイヤハウス、フロントエプロン、リアエプロンなどの電着塗装面、中塗り、上塗りの塗装面などに使用することができる。

・塗装はエアレス吹き付けなどで行うことができ、乾燥は約120～160℃で行うことができる。

【0040】

【発明の実施の形態】以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

(密着性の評価) カチオン電着板にバーコーターでラテ

ックス溶液を溶液膜厚約20 μ m塗布する。塗布後、綿100%さらし布を張り付け、圧着させ、130℃のオーブンに20分間保持した。このカチオン電着板を放冷し、室温まで冷却した。更にこのさらし布上にラテックス溶液をバーコーターを用いて溶液厚約20 μ mになるように塗布した。このカチオン電着板を、再度、130℃のオーブンに20分保持した。放冷後、さらし布に25mm幅で切れ目を入れ、180度の引張試験を、引張速度100mm/minで行った。その引張強度(Kg)で密着性を評価した。2Kg未満を×、2Kg以上を○として表した。

【0041】

【製造例A～C】(ジエン系ラテックスの製造) 窒素置換した攪拌機付きの温度調節可能な加圧反応器にイオン交換水75重量部、乳化剤(アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ)0.2重量部を仕込み、80℃に調整し、次いで表1に示す重量部の単体混合物及び連鎖移動剤をイオン交換水20重量部、苛性ソーダ0.17部、過硫酸カリウム0.8重量部及び乳化剤(アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ)0.3重量部とともに5～10時間かけて追添し、重合した。次いで、アンモニア水溶液を添加しPH9に調整した後、蒸気を吹き込んで未反応モノマーを除去し、約48重量%固形分のブタジエン系共重合体ラテックスA～Eを得た。

【0042】

【製造例D】(感熱ゲル化ラテックスの製造) 製造例Aと同様な反応器にイオン交換水197.5部、ジオクチルコハク酸ナトリウム(花王(株)の商品名、ベレックスOT-P)の50重量%水溶液1.5部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)の商品名、エマルゲン950)の25重量%水溶液1部を投入し、反応器内温度を80℃にあげた。次に、メタアクリル酸メチル150部、スチレン135部、アクリル酸2-エチルヘキシル200部、メタクリル酸15部、イオン交換水180部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)の商品名、エマルゲン950)の25重量%水溶液10部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ソーダ(花王(株)の商品名、レベノールWZ)の25重量%水溶液10部、過硫酸アンモニウムの2重量%水溶液50部からなる混合液を、反応器へ5時間かけてフィードした。

【0043】該混合液フィード中は反応器温度を80℃に保ち、フィード終了後、反応器を85℃に昇温し、2時間保った。冷却後、25重量%のアンモニア水溶液を加え、PHを8に調整し、イオン交換水を加え、固形分濃度50重量%に調整し、合成樹脂ラテックスを得た。次に、この合成樹脂ラテックス100部に、アルキルフェノール/ホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物(花王(株)の商品名、ラテムルNP-5150)の25重量%水溶液5部と酸化亜鉛換算で8重量%の炭酸

アンモニウム水溶液15部とを攪拌しながら順次添加して、感熱ゲル化ラテックスを得た。

【0044】

【製造例1】(ポリイソシアネート組成物の製造) 攪拌機、温度計、環流冷却管、窒素吹き込み管を備えたフラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI 600部、3価アルコールであるポリエステルポリオール「ブラクセル303」(ダイセル化学の商品名)30部を仕込み、攪拌下反応器内温度を90℃に1時間保持しウレタン化反応を行った。その後反応器内温度を60℃に保持し、イソシアヌレート化触媒であるテトラメチルアンモニウムカプリートを添加し、収率が48%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。反応液を濾過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去した。得られたポリイソシアネート組成物のイソシアネート基含有量は19.2%、粘度9,500mPa·s/25℃、数平均分子量は1,100であり、イソシアネート平均官能基数は5.1であった。

【0045】

【製造例2】(ポリイソシアネート組成物の製造) 製造例1と同様な反応器にHDI 600部、5.5価アルコールであるポリエーテルポリオール(旭電化の商品名「アデカニューポリオールHP-155」)252部を仕込み、攪拌下反応器内温度を160℃で4時間保持した。反応液温度を下げ、薄膜蒸発缶を用いて未反応HDIを除去した。得られたポリイソシアネート組成物の25℃における粘度は11,000mPa·s、イソシアネート濃度は8.5%、数平均分子量は3600であり、イソシアネート平均官能基数は7.3、ジイソシアネート環状3量体濃度は2.5%であった。

【0046】

【製造例3】(水性ブロックポリイソシアネート組成物の製造) 製造例1と同様な反応装置に製造例1で得られたポリイソシアネート組成物500部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート185部、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(分子量400)95部を仕込み、90℃で3時間保持した。その後反応液温度を50℃に保持し、メチルエチルケトオキシム190部を滴下した。反応液の赤外スペクトルを測定した結果、イソシアネート基が消失していることが確認された。その結果、固形分濃度80重量%の水性ブロックポリイソシアネート組成物が得られた。

【0047】

【製造例4】(水性ブロックポリイソシアネート組成物の製造) 製造例1と同様な反応装置に、製造例2で得られたポリイソシアネート組成物500部、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(分子量550)28部、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート149部を仕込み、90℃で3時間保持した。反応器内温度を50℃に下げ、メチルケトオキシム

88部を滴下し、赤外スペクトルによるイソシアネート基の特性吸収が消失したことを確認した。固形分濃度80重量%の水性ブロックポリイソシアネート組成物が得られた。

【0048】

【製造例5～6、比較製造例1】（水性ブロックポリイソシアネート組成物の製造）表2に示す以外は製造例3と同様に行った。

【実施例1～8】（水性耐チップング塗料組成物の配合

と密着性評価）製造例A～Dで得られた合成樹脂ラテックスおよび感熱ゲル化ラテックス100部と製造例3～6の水性ブロックポリイソシアネート組成物3.5部を表3に示す様に配合し、密着性を評価した。結果を表3に示す。

【比較例1～3】表3の配合組成で密着性を評価した。結果を表3に示す。

【0049】

【表1】

モノマー種	製造例番号		
	A	B	C
ブタジエン	55	52	45
スチレン	33	35	43
メタクリル酸メチル	10	10	—
アクリル酸	—	3	—
イタコン酸	1.5	—	1.5
—DDM*1	0.2	0.3	—

*1；tドデシルメルカプタン

【表2】

【0050】

	製造例				比較製造例
	3	4	5	6	1
ポリイソシアネート組成物	製造例1	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2
ブロック剤	500部 MEKOX*1	500 MEKOX	500 MEKOX	500 MEKOX	500 MEKOX
親水基	190 M400*2	88 M550*4	83 M550	83 M1000*5	47 M550
親水基付加率%*A	95	28	56	100	279
溶剤	10 PMA*3	5 PMA	10 PMA	10 PMA	50 PMA
	185	149	155	166	203

【0051】*A；ポリイソシアネート組成物のイソシアネート基付加した親水基の付加前イソシアネート基量に対するモル割合%

*1；メチルエチルケトオキシム

*2；分子量400のモノメトキシポリエチレングリコール

*3；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ

ート

*4；分子量500のモノメトキシポリエチレングリコール

*5；分子量1000のモノメトキシポリエチレングリコール

【0052】

【表3】

	ラテックス	水系7°ロタキ®リソソアネート	密着性	
実施例	1	製造例 A B C A A A B D	製造例 3	○
	2		3	○
	3		3	○
	4		4	○
	5		5	○
	6		6	○
	7		4	○
	8		4	○
比較例	1	比較製造例 1 延し 延し	×	
	2		×	
	3		×	

【0053】

【発明の効果】本発明は、密着性に優れた耐チップング塗膜を形成できる水性塗料組成物を提供する。特に、車両等、特に自動車の床裏、タイヤハウス、ガソリタン

ク等室外金属加工部材の飛び石等による損傷（いわゆるチップング）から保護するための被覆用組成物に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CA021 CA081 CB021 CB081
CC021 CC071 CC081 CD031
CE021 CF011 CG031 CG061
CG071 CG141 CG161 CG171
CH031 CH041 CH071 CH121
CH141 CH171 CH191 CH201
CH261 CK021 CK031 DB221
DF012 GA08 GA11 JB18
JB23 MA08 MA10 NA12 PA04
PB07 PC02